

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-122639

(43)Date of publication of application : 23.04.1992

(51)Int.Cl. B32B 27/00  
C08J 7/04  
// C08G 61/08

(21)Application number : 02-242525

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER  
CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.1990

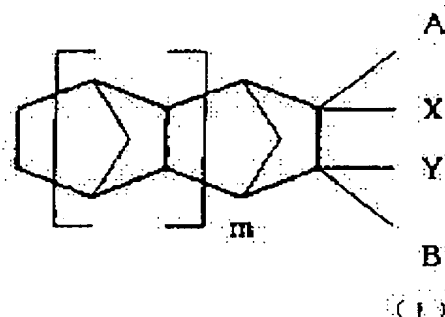
(72)Inventor : IIO AKIRA  
KUMAMOTO MITSUO  
YAMAMOTO KAZUHIKO

## (54) HYDROGENATED NORBORNENE TYPE RESIN MOLDED PRODUCT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the external appearance, the resistance to climate and the resistance to damage by applying a resin paint to a hydrogenated norbornene type resin molded product which is obtained by hydrogenated a polymer of a specific norbornene derivative or that of said norbornene derivative with an unsaturated cyclic compound.

**CONSTITUTION:** A polymer is obtained by metathetically polymerizing at least one member selected from the group consisting of norbornene derivatives represented by the formula (I) or said norbornene derivative and an unsaturated cyclic compound co-polymerizable therewith. Further, the polymer is hydrogenated to obtain a hydrogenated norbornene type molded product which is further coated with a resin paint. In the formula (I), m is 0 or 1, A and B are each independently a hydrogen atom or a C1-10 hydrocarbon group and X and Y are each independently a hydrogen atom, a C1-10 hydrocarbon group,  $-(CH_2)_nCOOR_1$ ,  $-(CH_2)_nOCOR_1$ ,  $-(CH_2)_nCN$ ,  $-(CH_2)_nCONR_2$ ,  $R_3$ ,  $-(CH_2)_nCOOZ$ ,  $-(CH_2)_nOCOZ$ ,  $-(CH_2)_nOZ$  or the like. Meanwhile,  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  are each independently a C1-20 hydrocarbon group and Z is a hydrocarbon group.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-122639

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)4月23日

B 3<sub>2</sub> B 27/00

C 08 J 7/04

// C 08 G 61/08

A 7717-4F

B 7258-4F

NLG 8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 水添ノルボルネン系樹脂成形体

⑭ 特 願 平2-242525

⑮ 出 願 平2(1990)9月14日

⑯ 発 明 者 飯 尾 章 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内⑯ 発 明 者 熊 本 光 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内⑯ 発 明 者 山 本 和 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑱ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

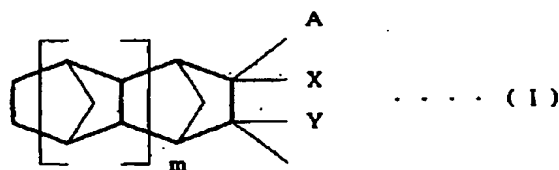
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水添ノルボルネン系樹脂成形体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体または該ノルボルネン誘導体と共重合可能な不飽和環状化合物とを、メタセシス重合して得られる重合体を水添して得られる水添ノルボルネン系樹脂の成形体に、樹脂塗料が塗着されてなる水添ノルボルネン系樹脂成形体。



〔式中、mは0または1、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、

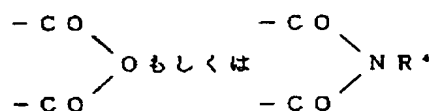
 $-(CH_2)_p \cdot COOR^1$ 、

 $-(CH_2)_p \cdot OCOR^1$ 、 $-(CH_2)_p \cdot CN$ 、

 $-(CH_2)_p \cdot CONR^2R^3$ 、

 $-(CH_2)_p \cdot COOZ$ 、

 $-(CH_2)_p \cdot OCOZ$ 、 $-(CH_2)_p \cdot OZ$ 、

 $-(CH_2)_p \cdot W$ 、またはXとYから構成された


を示す。

なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は炭素数1～20の炭化水素基、Zは炭化水素基、Wは $SiR^5$ 、 $D_2$ 、 $(R^5$ は炭素数1～10の炭化水素基、Dは $-OCOR^5$ または $-OR^5$ 、pは0～3の整数である)、nは0～10の整数を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水添ノルボルネン系樹脂成形体に関し、さらに詳細には表面外観、耐候性、耐傷性に優れた水添ノルボルネン系樹脂成形体に関する。

(従来技術)

ノルボルネン誘導体をメタセシス触媒により開

環重合（メタセシス重合）させた重合体を水素添加（以下「水添」という）して得られる熱安定性に優れた樹脂（水添ノルボルネン系樹脂）は、例えば特開平1-240517号公報などにおいて提案されている。

この水添ノルボルネン系樹脂は、従来のメタクリル樹脂に較べてはるかに高い耐熱性を有するほか、吸水性も低く、また軽量であるなど、レンズ、光ディスクなどの光学用途や、一般成形品用途においても非常に優れた性質を持っている。

しかしながら、この樹脂は、従来のメタクリル樹脂に較べて耐候性がやや劣る欠点を有し、また表面の硬度が低く、これらの樹脂を用いて製造した樹脂成形品が傷つきやすいという欠点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、表面外観、耐候性、耐傷性などを大幅に改良された水添ノルボルネン系樹脂成形体を提供することを目的とする。

$-(CH_2)_n \cdot OCOZ$ 、 $-(CH_2)_n \cdot OZ$ 、  
 $-(CH_2)_n \cdot W$ 、またはXとYから構成された  
 $-\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CO}}{\diagup}}O$ もしくは $-\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CO}}{\diagup}}NR^4$   
 を示す。

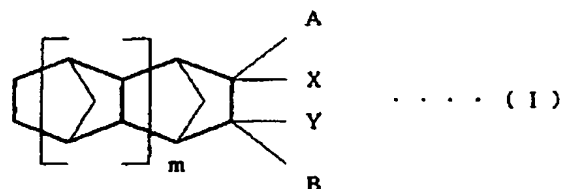
なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は炭素数1～20の炭化水素基、Zは炭化水素基、Wは  $SiR^5$ 、 $D$ 、 $-\cdot$ 、（ $R^5$  は炭素数1～10の炭化水素基、Dは  $-OCOR^6$  または  $-OR^6$ 、pは0～3の整数である）、nは0～10の整数を示す。）

前記一般式（I）で表される化合物において、成形体の耐熱性を高め、また硬化性化合物およびその硬化物が水添ノルボルネン系樹脂成形体とより良く密着するために、置換基XおよびYの少なくとも1つは、水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基であることが好ましい。

さらに、置換基XおよびYの一方が式  $-(CH_2)_n \cdot COOR^1$  で表されるカルボン酸

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、下記一般式（I）で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体または該ノルボルネン誘導体と共重合可能な不飽和環状化合物とを、メタセシス重合して得られる重合体を水添して得られる水添ノルボルネン系樹脂の成形体に、樹脂塗料が塗装されてなる水添ノルボルネン系樹脂成形体を提供するものである。



（式中、mは0または1、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、

$-(CH_2)_n \cdot COOR^1$ 、  
 $-(CH_2)_n \cdot OCOR^1$ 、 $-(CH_2)_n \cdot CN$ 、  
 $-(CH_2)_n \cdot CONR^2R^3$ 、  
 $-(CH_2)_n \cdot COOZ$ 、

エステルであると、樹脂製造時の水添工程で変化しないという点で好ましく、他の一方が水素原子または炭化水素基であることが樹脂の吸水性が高くないという点で好ましい。

また、 $-(CH_2)_n \cdot COOR^1$  で表されるカルボン酸エステル基のうち、nの小さいものほど水添ノルボルネン系樹脂の耐熱性が高くなるので好ましく、特に式  $-(CH_2)_n \cdot COOR^1$  において、nが0であることが前記化合物を合成する上で、また水添ノルボルネン系樹脂の安定性の面からみて好ましい。 $R^1$  は、炭素数1～20の脂肪族、脂環族、または芳香族炭化水素基であるが、炭素数の大きいものほど得られる樹脂の吸水性が低くなる点では好ましいが、熱分解性は一般に炭素数が大きくなるほど高くなるので、本発明の樹脂の特徴を最大限に生かすには、炭素数1～4の鎖状炭化水素基、炭素数5以上の脂環式炭化水素基、またはフェニル基、置換フェニル基が好ましく、さらには8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,8</sup>〕

—3—ドデセンが好ましい。

重合体は、一般式(1)で表される化合物を2種以上使用し、共重合体とすることもできる。

例えば、8—メチル—8—メトキシカルボニルテトラシクロ〔4, 4, 0, 1<sup>2,3</sup>, 1<sup>7,10</sup>〕—3—ドデセンと5—メチル—5—メトキシカルボニルビシクロ〔2, 2, 1〕—2—ヘプテンを共重合することもできる。この組み合わせは、5—メチル—5—メトキシカルボニルビシクロ〔2, 2, 1〕—2—ヘプテンが、8—メチル—8—メトキシカルボニルテトラシクロ〔4, 4, 0, 1<sup>2,3</sup>, 1<sup>7,10</sup>〕—3—ドデセン製造の中間体として得られるため特に好ましい。

また、一般式(1)で表される化合物と共重合可能な他の単量体としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ペンタシクロ〔6, 5, 1, 1<sup>2,3</sup>, 0<sup>7,7</sup>, 0<sup>9,12</sup>〕—11—ペンタデセンなどのシクロアルカン、またそのアルキル置換体を挙げることができる。

存在下の重合の際、該重合体は、一般式(1)で表される化合物に対し、1～50重量%、好ましくは3～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%使用される。

重合体を得るためのメタセシス重合は、(a)W、Ti、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物と、(b)周期率表IA、IIA、IIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物で少なくとも1つの該元素—炭素結合あるいは該元素—水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種の組み合わせからなる触媒を用いて行われるが、触媒活性を高める前記(a)～(b)成分に、(c)添加剤を加えたものであってもよい。

(a)成分として適当なW、Ti、MoあるいはReの化合物の代表例としては、WC<sub>2</sub>、TiC<sub>2</sub>、MoC<sub>2</sub>、ReOC<sub>2</sub>などが挙げられる。

(b)成分の具体例としては、n-BuLi、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、LiHなどが挙げられる。

共重合可能な単量体を用い、一般式(1)で表される化合物との共重合体を得る場合、該化合物が少ないと、最終的に得られる樹脂は高い耐熱性を持つことができないため、一般式(1)で表される化合物の割合は、50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。

また、一般式(1)で表される化合物の重合を、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン—ブタジエン共重合体、エチレン—プロピレン—非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素—炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系重合体の存在下に行うこともでき、この場合、得られる水添ノルボルネン系樹脂は、特に耐衝撃性が高い。これらの不飽和炭化水素系重合体のうち、スチレン—ブタジエン共重合体、スチレン—イソブレン共重合体が、透明な成形体を得やすいので好ましい。この場合、スチレンとジエンの共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。不飽和炭化水素系重合体

(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができる。

(a)成分と(b)成分との使用比率は、金属原子比で(a):(b)が1:1～1:50、好ましくは1:2～1:30の範囲で用いられる。

(c)成分と(a)成分との使用比率は、モル比で(c):(a)が0.005:1～10:1、好ましくは0.05:1～2:1の範囲で用いられる。

重合体の分子量は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても調整できるが、より好ましくは、エチレン、プロピレン、1—ブテン、1—ペンテン、1—ヘキセン、1—オクテンなどのα—オレフィン類などを反応系に共存させ、その量を変えることで調整するのがよい。

本発明で用いられる重合体は、分子量が〔 $\eta$ 〕<sub>inh</sub>で0.2～5.0のものが好ましい。

上記メタセシス重合で得られた重合体の水添反応は、通常の方法で行われる。

この水添反応で使用される触媒は、通常のオレ

フィン性化合物の水添反応に使用されるものが利用できる。

例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、ニッケルなどの触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。特に、パラジウムをシリカ・マグネシア担体に担持させた触媒が、活性、寿命の点から好ましい。

また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル、チタノセンジクロリド、コバルトアセチルアセトナートなどの有機溶媒可溶のニッケル、コバルト、チタン、バナジウム化合物と、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどの有機アルミニウム、またはブチルリチウムなどの有機リチウムとを組み合わせた触媒を使用することができる。

また、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどの貴金属錯体触媒も使用できる。

水添反応は、常圧～300気圧、好ましくは3

～150気圧の水素ガス雰囲気下、温度は0～200℃、好ましくは20～180℃で行うことができる。水添率は、60MHz NMRで測定し、 $\delta = 4.5 \sim 6.0$  ppmの範囲のピークの水添反応による減少から計算して90%以上であることが必要であり、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。

水添率が90%未満では、水添ノルボルネン系樹脂の安定性に問題が生じることがあり好ましくない。

なお、本発明に用いられる水添ノルボルネン系樹脂のゲル含有量は1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、水分含有量は300ppm以下、好ましくは100ppm以下、ハロゲン含有量は50ppm以下、好ましくは20ppm以下である。

また、本発明において、水添ノルボルネン系樹脂には、必要に応じて他の熱可塑性樹脂が添加されていてもよい。この他の熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が25℃以上の重合体であり、非

晶質重合体、結晶性重合体、液晶重合体などが含まれる。具体的な熱可塑性樹脂の例としては、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。水添ノルボルネン系樹脂と他の熱可塑性樹脂との割合は、重量比で10～95:90～5、好ましくは15～90:85～10、さらに好ましくは20～80:80～20となる割合である。

さらに、水添ノルボルネン系樹脂と他の熱可塑性樹脂をブレンドした樹脂組成物には、ゴム質重合体およびゴム強化熱可塑性樹脂が、それぞれ単独あるいはこれらの両方が含有されているものであってもよい。

ここで、ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下の重合体であって、通常のゴム状重合体および熱可塑性エラストマーが含まれる。

本発明に使用される水添ノルボルネン系樹脂は、種々の公知の成形加工法、例えば射出成形法、圧縮成形法、押し出し成形法などを適用して成形体となされる。ここで、水添ノルボルネン系樹脂の成形体の形態は、どのような形態であってもよい。

例えば、水添ノルボルネン系樹脂を最終成形体にする前の中間成形体の形態や、最終成形体のいずれであってもよい。

本発明は、前記のような水添ノルボルネン系樹脂の成形体に、樹脂塗料を塗装してなるものである。

本発明で用いられる樹脂塗料は、特に限定されず、有機溶剤、水などに、数平均分子量が通常1,000～1,000,000の塗料用合成樹脂、さらに必要により顔料、染料、金属、金属化合物などを溶解、懸濁させたものでよいが、本発明の水添ノルボルネン系樹脂成形体を溶解する溶剤を使用したものは好ましくない。ここで、使用可能な溶剤としては、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ペンタン、ヘキ

サン、ヘプタン、オクタンなどを挙げることができる。樹脂塗料の例を挙げると、メラミン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、ポリエステル系塗料、アクリル樹脂系塗料、ABS樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン塗料、アクリル樹脂系エマルジョン塗料、アルキッド樹脂系塗料、ポリアミド樹脂系塗料、ポリイミド樹脂系塗料、ポリフッ化ビニリデン樹脂系塗料、シリコーン樹脂系塗料、ポリブタジエン系塗料などが挙げられる。

このうち、メラミン樹脂系塗料としては、ブラストリー（川上塗料製）、エポキシ樹脂系塗料としては、オリジコンE-F L1、オリジキャストE-1、同E-2、同E-6、同E-11（以上、すべてオリジン電気製）、ウレタン樹脂系塗料としては、ブラネットPA、同RU-37、同PX-8（以上、すべてオリジン電気製）、ニッサンハイウレタン6500（S）（日本油脂製）、アクリル樹脂系塗料としては、ブラネットAA、同AH、同SY、同SY-2、同SV、

同SU-2、同SU-5、同SX（以上、すべてオリジン電気製）、ニッサンキャンディートーンR4C（日本油脂製）、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン塗料としては、エンビ#30（神東塗料製）、アクリル樹脂系エマルジョン塗料としては、エンビ#60（神東塗料製）、アルキッド樹脂系塗料としては、ブラネットMUF-3（オリジン電気製）、ネオアルキコート、ネオスピード（神東塗料製）などが挙げられる。

本発明に使用される樹脂塗料の配合処方としては、例えば次のようなものが挙げられる。

配合処方	重量部
塗料用合成樹脂	10～60
有機溶剤	20～80
顔料	0～50
添加剤	0～10

上記のような樹脂塗料を樹脂成形体に塗装する方法は特に限定されないが、例えばハケ塗り、吹きつけ、ロールコート、ディッピングなどの塗装手段を挙げることができる。

なお、極性置換を持ったノルボルネン誘導体から製造した水添ノルボルネン系樹脂の成形体に塗装する場合、強固な塗装膜を形成するために、特に前処理することなく塗装することができる。

しかしながら、塗装前に成形体表面を酸化剤処理を行ってもよく、特に一般式(1)で表されるノルボルネン誘導体が極性置換基を持たない場合、酸化剤処理を行った方がよい塗装皮膜を得ることができる。使用できる酸化剤としては、無水クロム酸-酢酸系、塩素酸塩-硫酸系、重クロム酸塩-硫酸系などが挙げられる。

樹脂塗料を塗布された成形体は、通常、乾燥され、必要により加熱および/または紫外線照射することにより強固な塗膜を得ることができる。

なお、水添ノルボルネン系樹脂成形体の表面に塗装される樹脂塗料厚さは、乾燥膜厚で、通常、0.001～5μm、好ましくは0.01～1μm程度であり、多層塗りすることもある。

このようにして表面を、樹脂塗料で塗装され硬化された水添ノルボルネン系樹脂成形体は、その

表面に塗料膜が形成されているため、良好な表面外観を有するほか、表面硬度（耐傷つき性）、耐候性などの特性が大幅に向上する。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

#### 耐候性

JIS K5400に準じて、サンシャインウエザーメーターで1,000時間照射し、成形板の着色度合いを測定した。

#### 塗装性

①外観：乾燥後の塗膜表面のクラック、クレーズ、吸い込みの発生状態および外観を以下の評価基準に従って目視評価した。

○：良好、△：若干劣る、×：悪い。

②密着性：塗装した成形板に、 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ の基盤目100個をカッターで刻み、セロハンテープ剥離試験を行って、以下の評価基準に従って接着性を評価した。

○：剥離された目の数が0のもの、△：剥離された目の数が1～10個のもの、×：剥離された目の数が10個を超えるもの。

#### 参考例1

チッ素雰囲気下において、チッ素置換した内容積50ℓの反応容器内に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン5kg、トルエン20ℓ、分子量調節剤である1-ヘキセン650g、触媒である六塩化タングステンの濃度0.05モル/ℓのクロロベンゼン溶液を86cc、パラアルデヒドの濃度0.1モル/ℓのトルエン溶液34cc、およびジエチルアルミニウムモノクロリドの濃度0.5モル/ℓのトルエン溶液205ccを加え、80℃で4時間反応させた。

この重合体溶液に、トリエタノールアミン

1.0kgとメタノール16ℓを加え、よく攪拌したのち、上層を破棄することにより未反応単量体と触媒の除去を行った。得られた下層に、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジイソブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を重合体に対し0.05%加えたのち、スチームストリッピング、乾燥することにより、重合体を回収した。

この重合体をテトラヒドロフランに溶解し、高圧反応器に仕込み、水添触媒として5%パラジウム/アルミナ触媒1kgを加え、温度150℃、水素圧100kg/cm<sup>2</sup>で5時間水添反応を行った。

これを、ろ過して触媒を除去したのち、スチームストリッピング、乾燥することにより、水添ノルボルネン系樹脂(A)を回収した。

得られた樹脂の固有粘度( $[\eta]_{\text{inh}}$ 、30℃、クロロホルム中、以下同じ)は0.75dl/gで、NMRチャート上のオレフィンピークは実質的に認められず、水添率は99%以上であった。

#### 参考例2

参考例1において、単量体を8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセンを4.5kgと、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ〔2.2.1〕-2-ヘプテンを0.5kgに変えた以外は、参考例1と同様にして重合、水添反応などを行い、水添ノルボルネン系樹脂(B)を得た。得られた樹脂の固有粘度( $[\eta]_{\text{inh}}$ )は0.9dl/gで、NMRチャート上のオレフィンピークは実質的に認められず、水添率は99%以上であった。

#### 参考例3

参考例1において、単量体を8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセンを4.5kgと、ジシクロペンタジエンを0.5kgに変えた以外は、参考例1と同様にして重合、水添反応などを行い、水添ノルボルネン系樹脂(C)を得た。

得られた樹脂の固有粘度( $[\eta]_{\text{inh}}$ )は0.85dl/gで、NMRチャート上のオレフィ

ンピークは実質的に認められず、水添率は99%以上であった。

#### 参考例4

参考例1において、水添触媒量と水添時間を変えた以外は、参考例1と同様にして重合、水添を行い、水添率97%の水添ノルボルネン系樹脂(D)、水添率95%の水添ノルボルネン系樹脂(E)を得た。

#### 参考例5

チッ素雰囲気下において、チッ素置換した内容積50ℓの反応容器内に、ノルボルネン環含有単量体であるテトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,3</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセンを3.5kg、ペンタシクロ〔6.5.1.1<sup>2,4</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>〕-4-ペンタデセンを1.5kg、トルエン20ℓ、分子量調節剤である1-ヘキセン75cc、触媒である四塩化チタンの濃度1.0モル/ℓのトルエン溶液150cc、トリエチルアミンの濃度0.1モル/ℓのトルエン溶液200cc、およびトリエチルアルミニウムの濃度1.0モル/ℓのトルエン

溶液800mlを加え、25℃で2.5時間反応させた。この重合体溶液から参考例1と同様にして重合体の回収、水添反応を行い、固有粘度 $([\eta]_{inh})$ が0.47dl/gの水添ノルボルネン系樹脂(F)を2.5kg得た。

#### 実施例1

参考例1で得た樹脂(A)を用いて射出成形機(新潟鋳鉄工所製、NN30B)により、80×55×2.4mmの成形板を製造した。得られた成形板に、アクリル系塗料(日本油脂製、ニッサン キャンディートーンR4C)とシンナー(日本油脂製、ニッサン ハイプラス No300)とを重量比で75/25の割合で混合した樹脂塗料を、エヤースプレーガンを用い塗装した。

乾燥は80℃で30分を行い、乾燥膜厚が25μmの塗膜を得た。この塗装した成形板の評価結果を第1表に示す。

#### 実施例2

樹脂塗料をウレタン樹脂系塗料(日本油脂製、ニッサン ハイウレタン6500(S))、シン

ナー(日本油脂製、ニッサン No100LHシンナー)、硬化剤(日本油脂製、ニッサンHL)(重量比=100/60/10)に変えた以外は、実施例1と同様にして塗装した成形板を製造した。結果を第1表に示す。

#### 比較例1

塗装しなかった以外は、実施例1と同様の実験を行った。評価結果を表1に示す。

#### 実施例3～7

実施例1において、樹脂をそれぞれ(B)、(C)、(D)、(E)、(F)に変えた以外は、実施例1と同様にして塗装した成形板上に製造した。得られた成形板の結果を第1表に示す。

(以下余白)

第1表

	樹脂種類	樹脂塗料種類	耐候性	外観	密着性
実施例1	A	*1	○	○	○
実施例2	A	*2	○	○	○
比較例1	A	-	×	-	-
実施例3	B	*1	○	○	○
実施例4	C	*1	○	○	○
実施例5	D	*1	○	○	○
実施例6	E	*1	○	○	○
実施例7	F	*1	○	○	△

\*1) ニッサン キャンディートーン R4C

\*2) ニッサン ハイウレタン6500(S)

(以下余白)

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、水添ノルボルネン系樹脂の成形体を、樹脂塗料で塗装することにより、成形体の表面外観、耐候性、耐傷性などを大幅に改良することが可能となる。

本発明の水添ノルボルネン系樹脂成形体は、光学レンズ、光ディスクなどの光学部品；自動車のウィンドガラス、天井材、ヘッドランプレンズ、フォグランプレンズ、ストップランプレンズ、ターンランプレンズ、リアコンビネーションレンズ、ルームランプレンズ、ランプ類のリフレクター、バックミラー、ルームミラー、ヒューズカバー、パネルメーターカバー、ホイールキャップおよび一般内装・外装部材などの自動車部品；レンズ鏡筒、鏡枠、その他のカメラ外装部品などのカメラ部品；蛍光灯カバーやランプシェードなどの照明機器部材；ディスプレイ部材；電子レンジ蓋、洗濯機ランドリー蓋などの電気部品；発光ダイオード封止材などの電子部品；OA機器部品；カセットケースやカセットハーフなどの音響機器



手続補正書 (自発)

平成2年10月26日

部品：ラーメンカップ、深しぼりカップ、クリスタルカップ、折箱、弁当箱、蒸し容器、冷凍食品容器、ドライ食品容器、電子レンジ食品用容器、トレイなどの容器；建材；土木部材；造船部材；農業用資材；物流資材；注射器、シャーレなどの衣料機器；各種銘板；日用雑貨；フィルム；シート、パイプ；ボトル；そのほか多くの用途分野に使用される。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社  
代理人 弁理士 白井重隆

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第242525号

2. 発明の名称

水添ノルボルネン系樹脂成形体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名称 (417) 日本合成ゴム株式会社

代表者 朝倉龍夫

4. 代理人 郵便番号105

住所 東京都港区虎の門1丁目25番11号

進藤ビル2階

電話 03(580)5908

氏名 (8522) 弁理士 白井重隆

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

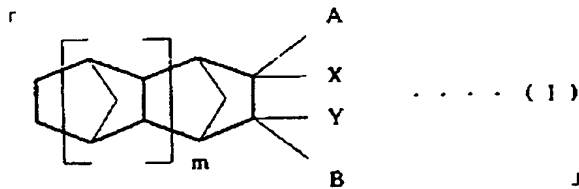
万式  
等 益 (公)

2.10.26

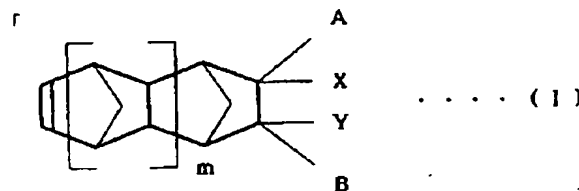
6. 補正の内容

(1) 明細書第1～2頁の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する（構造式の誤記の訂正）。

(2) 明細書第4頁第8行～下から第8行に



とあるのを、

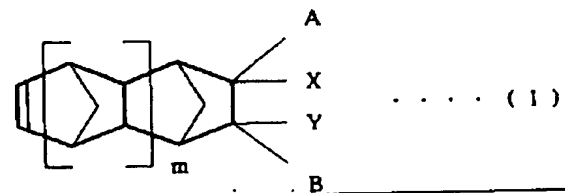


に補正する。

以上

2. 特許請求の範囲

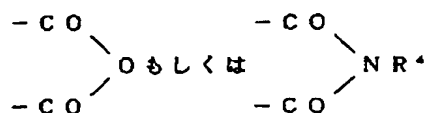
(1) 下記一般式(1)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体または該ノルボルネン誘導体と共重合可能な不飽和環状化合物とを、メタセシス重合して得られる重合体を水添して得られる水添ノルボルネン系樹脂の成形体に、樹脂塗料が塗装されてなる水添ノルボルネン系樹脂成形体。



〔式中、mは0または1、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、XおよびYは水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、

- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sup>1</sup>、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCOR<sup>1</sup>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOZ、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCOZ、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OZ、

—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—W、またはXとYから構成された



を示す。

なお、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は炭素数1～20の炭化水素基、Zは炭化水素基、WはSIR<sup>5</sup>、D<sub>2</sub>、(R<sup>5</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、Dは—OCOR<sup>5</sup>または—OR<sup>5</sup>、pは0～3の整数である)、nは0～10の整数を示す。]